

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-004550

(43)Date of publication of application : 11.01.1985

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08K 5/10

C08K 7/14

(21)Application number : 58-111549

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 21.06.1983

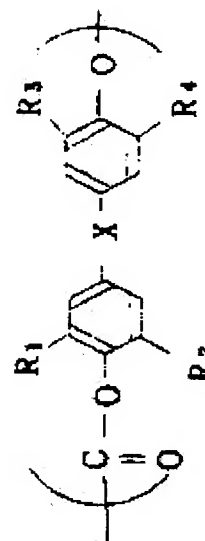
(72)Inventor : HAMAYA KUNIO
IZUMIDA TOSHIAKI
KONDO SHIGEO
ICHI SANGOROU

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION FOR MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition giving a molded article having improved adhesivity with paint and printing ink, by compounding a polycarbonate resin with a specific aromatic carbonate oligomer together with a glass filler.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) an aromatic polycarbonate resin with (B) a glass filler (glass fiber, glass flakes, glass beads, etc.) and (C) an aromatic carbonate oligomer composed of the recurring structural units of formula (R1, R2, R3 and R4 are H, halogen or 1W3C alkyl; X is 1W5C alkylidene, O, S or sulfonyl) and having an average polymerization degree of 2W15. The content of the component B in the whole composition is 5W50wt%, preferably 8W40wt%, and that of the component C is 2W 30wt%, preferably 5W20wt%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-24501

⑤Int. Cl.⁵C 08 L 69/00
C 08 K 5/10
7/14

識別記号

L P S
K K J
K K N

庁内整理番号

8416-4 J
7167-4 J
7167-4 J

⑭公告 平成3年(1991)4月3日

発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 成形用ポリカーボネート樹脂組成物

⑮特 願 昭58-111549

⑯公 開 昭60-4550

⑰出 願 昭58(1983)6月21日

⑱昭60(1985)1月11日

⑲発 明 者 浜 屋 邦 雄 大阪府豊中市神州町2-11 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

⑲発 明 者 泉 田 敏 明 大阪府豊中市神州町2-11 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

⑲発 明 者 近 藤 茂 夫 大阪府豊中市神州町2-11 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

⑲発 明 者 市 位 三 五 郎 大阪府豊中市神州町2-11 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

⑳出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑審 査 官 中 島 庸 子

㉒参 考 文 献 特開 昭53-96864(JP, A)

1

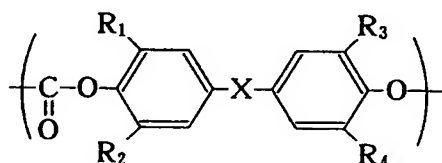
2

㉓特許請求の範囲

- 1 (a) 芳香族ポリカーボネート樹脂、
(b) ガラス系充填材及び
(c) 下記式で表わされる繰り返し構造単位を平均
値として2乃至15個有する芳香族カーボネート
オリゴマー

からなる組成物であつて、前記(b)成分は組成物全
量中5~50重量%を占め、前記(c)成分は組成物全
量中2~30重量%を占めている成形用ポリカーボ
ネート樹脂組成物。

式



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ水素原
子、ハロゲン原子または炭素数1~3のアルキル
基であつて、それぞれは同一であつても異なつて
いてもよく、そしてXは、炭素数1~5の置換あ
るいは非置換のアルキリデン基、酸素原子、いお

う原子またはスルホニル基である。)

2 ガラス系充填材がガラス繊維、ガラスフレー
ク及びガラスビーズからなる群から選ばれる特許
請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

5 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス強化ポリカーボネート樹脂成
形品表面への塗料や印刷インキ等の密着性を改善
した成形用に適したガラス強化ポリカーボネート
樹脂組成物に関する。

- 10 ガラス系充填材で強化したポリカーボネート樹
脂(以下「ガラス強化ポリカーボネート樹脂」と
いう)は、寸法安定性、機械的強度、耐熱性及び
電気的特性というた種々の優れた性能を示すこと
から、カメラ、VTR、フアクシミリ等広い産業
15 分野で使用されている。

ところが、その優れた性能にも拘らず、ガラス
強化ポリカーボネート樹脂を用いた射出成形品
は、その外観が美麗でなく、従つて、ガラス強化
ポリカーボネート樹脂をハウジングやカバーとい
つた外観性能を要求される部品に使用する場合、
20 成形品に良好な外観を与えるために塗装が印刷等

3

の二次加工に頼らざるを得ず、その結果、基材と塗膜や印刷インキとの密着性が問題にされてきた。

ガラス強化ポリカーボネート樹脂を用いた成形品では、非強化のポリカーボネート樹脂を用いた場合と異なり、非強化のポリカーボネート樹脂の成形品には良好な密着性を示す塗料でも満足すべき密着性が得られないことがある。

本発明者らは、その原因の検討を進めた結果、それはガラス強化ポリカーボネート樹脂成形品の表面層の特異な状態に起因することを見出した。

すなわち、射出成形によつて得られたガラス強化ポリカーボネート樹脂成形品を用い、その表面にセロハンテープを粘着させ、そのテープを急速に剥がすと、表面層がオブラート状に剥離していることが観察された。その状態を説明するために、走査型電子顕微鏡にて表面を観察（日本電子㈱製、JSM255-II型、300倍）した結果を図面1（セロハンテープ粘着前）、及び写真2（剥離後）として示す。このような現象は、塗装を施すことを意図して成形品の表面をできるだけ平滑にした場合により多く見出されるのである。さらに、この平滑な成形品表面の上に塗装した場合、上述した理由のために、塗膜は下地、すなわち成形品表面層と共に剥離する。この場合、コストダウンのために塗膜を薄くすると、その影響はさらに顕著に現れることが判った。

本発明者らは、ガラス強化ポリカーボネート樹脂のかかる欠点を解消するべく鋭意検討を進めた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂とガラス系充填材との混合系に特定の芳香族カーボネートオリゴマーを配合することによつて、上記欠陥は解消し、塗料や印刷インキ等の密着性が良好な成形品を与えるガラス強化ポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出して、本発明を完成した。

本発明の樹脂組成物の特長を明らかにするために、本発明の樹脂組成物を用いて得られた成形品の表面層を含む破断面の走査型電子顕微鏡による写真によつて説明する。先ず、図面3は、本発明の樹脂組成物を用いて得られる成形品の表面層を含む破断面を示すが、この図面（写真）から判るように、ガラス繊維の周囲には空洞が観察され、これは樹脂とガラス繊維とが密着していないことを意味する。さらに、詳細に破断面の各部を観察

4

すると、驚くべきことに、成形品の表面に近い表皮層は、内部層と異なつて殆んど樹脂だけで形成されていることが判る。これに対して、成形品の表面層の剥離を起すポリカーボネート樹脂とガラス繊維とのみからなる樹脂組成物を用いて得られる成形品の表面層を含む破断面を示す図面4を観察すると、表皮層と内部層とは実質的に差異が認められず、表面層にもガラス繊維が存在していることが判る。

これらの観察から明らかなごとく、本発明の樹脂組成物を用いた場合、芳香族カーボネートオリゴマーによる特異な効果によつてガラス繊維が表皮層から内部層へ沈められ、あたかも二つのシリンドラを持つ二層射出成形機によつて成形したかのとき表皮層と内部層とが分離した成形品が得られているのである。

かくして、本発明の樹脂組成物を用いて得られた射出成形品の表面層は、耐セロハンテープ剥離性を備えた強固なものとなり、塗料や印刷のインキと成形品表面との密着性が顕著に改善されるに至つたのである。

本発明に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂とは、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンや2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）-プロパンで代表的に例示される二価のフェノール系化合物の一種または二種以上とホスゲンで代表的に例示されるカーボネート前駆体とを公知の方法により反応させて得られるそれ自体公知の重合体であり、その好適な分子量は粘度平均分子量で19000乃至30000の範囲である。

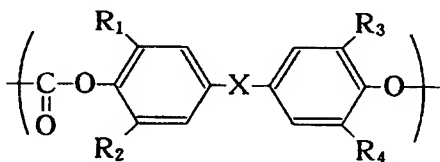
次に、本発明に用いられるガラス系充填材とは、ガラス繊維、ガラスビーズ及びガラスフレークからなる群から選ばれる充填材を指し、これらは単独でも併用してもよく、ガラス繊維としては外径5～15 μm 、長さ0.02～10mmの短繊維状のもので、例えば、旭ファイバーグラス㈱製商品名「グラスロンチヨツブドストランド」あるいは「グラスロンミルドファイバー」や日本板硝子㈱製商品名「マイクログラスチヨツブドストランド」あるいは「マイクログラスサーフェストランド」等として市販されているものを挙げることができ、ガラスビーズとしては、外径10～100 μm の球状のもので、例えば、東芝パロティーニ㈱

製、商品名「EGB731」等として市販されているものを挙げる事ができ、ガラスフレークとしては、厚さ1~20 μ m、一辺の長さ0.05~1.0mmの板状のもので、例えば、日本板硝子^{（株）}製、商品名「マイクロガラスフレーク CEF-48」等として市販されているものを挙げる事ができる。

ガラス系充填材の添加量は、本発明の組成物全量中5~50重量%を占める範囲で選定されればよく、5%を下廻ると、寸法安定性（低収縮率）、強度あるいは剛性の面で劣り、ガラス強化樹脂材料としての機能は発揮されない。一方、50%を超えると、流動性が不足して成形困難になったり、金型やシリンダーの摩耗がはげしくなり、経済的に不利になる。最も好ましい範囲としては、8~40重量%である。

さらに、本発明に用いられる芳香族カーボネートオリゴマーとは、次の式で表わされる繰り返し構造単位を平均値として2乃至15個有する低分子量のポリカーボネートを指す。

式



（式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~3のアルキル基であつて、それぞれは同一であつても異なつていてもよく、そしてXは、炭素数1~5の置換あるいは非置換のアルキリデン基、酸素原子、いおう原子またはスルホン基である。）

この芳香族カーボネートオリゴマーは、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル）プロパンで代表的に例示する芳香族二価フェノール系化合物とホスゲンで代表されるカーボネート前駆体との反応によつて得られ、芳香族二価フェノール系化合物は、単独で用いても混合して用いてもよく、前記オリゴマーは、一般的に言つて、塩化メチレン中25℃で0.3以下の極限粘度を持つ低分子量物である。このオリゴマーを調製するに際して、分子量の調節は、たとえば、ホスゲンを用いる界面重

合法では、フェノール及び／又はアルキル置換フェノールを重合系に添加して末端を封鎖することによつて行なわれればよい。

かくして得られた芳香族カーボネートオリゴマーの添加量は、本発明の組成物全量中2~30重量%を占める範囲で選定されればよく、2%を下廻れば、成形品の表面層のセロハンテープ剥離を防ぐには殆んど効果を示さず、一方、30%を超えると組成物を構成するポリカーボネート樹脂全体の分子量が平均値として低下し、ストレスクラック性等物性上の問題を起すから不都合である。最も好ましい範囲は、5~20重量%である。

本発明の組成物を調製するための方法としては特に限定されるものではなく、例えば、ポリカーボネート樹脂、カーボネートオリゴマー及びガラス繊維をV型ブレンダーで十分混合した後、ベント式の一軸押出機でペレット化する方法やポリカーボネート樹脂とカーボネートオリゴマーとをスーパーミキサー等の強力な混合機であらかじめ十分混合したものを用意しておき、これをベント式の二軸押出機で押し出す際に、押出機の途中からガラス繊維を供給、混合し、押し出しペレット化する方法等一般工業的に用いられている方法が適用できる。

また、この組成物には、必要に応じて、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、シリコンオイル等の滑剤；ポリエチレン、ABS、ポリエチレンテレフタレート等の内部可塑化剤；その他の各種添加剤も添加してもよい。

以下、比較例及び実施例について具体的に説明する。

実施例 1

〔芳香族カーボネートオリゴマー（数平均重合度7）の製造〕

攪拌機、ホスゲンガス吹込管及び冷却ジャケットを備えた内容量400 ℓ の反応槽に、48重量%の苛性ソーダ水溶液25kg、250 ℓ 、メチレンクロリド60 ℓ 、ハイドロサルファイト100g及びビスフェノールA27.5kgを順次加え、液温を15℃ないし2℃の範囲に保ちながらホスゲン15kgを30分間で吹き込み、反応させた。その後、反応系に48重量%苛性ソーダ水溶液6kg、トリエチルアミン100g及びp-ターシャリブチルフェノール5.2kgをメチレンクロリド50 ℓ に溶解した溶液を加え、

さらに60分間攪拌を続けた。

沈降したメチレンクロリド相を抜き出し、攪拌機付きの内容量300ℓの精製槽に移し、各100ℓの1%磷酸水溶液と水を用いて中和、水洗を行なった。精製を終えたメチレンクロリド溶液は内容量500ℓの固化化槽に移し、水300ℓとともに攪拌下加熱し、メチレンクロリドを留去した。冷却後、沈殿物を汙別し、乾燥し、芳香族カーボネートオリゴマー粉末33.6kgを得た。

得られたカーボネートオリゴマーの融点は、229~232℃で、粘度平均分子量が 5×1000 、末端基分析による数平均分子量が 2.1×1000 であった。

実施例 2

〔芳香族ポリカーボネートオリゴマー（数平均重合度10）の製造〕

実施例1の製造方法において、ホスゲン量を14.6kg、p-ターシャリーブチルフェノール量を3.6kgとしたほかは、全く同様にして芳香族カーボネートオリゴマー粉末33kgを得た。このものの融点は235~238℃で、粘度平均分子量が 7×1000 、数平均分子量が 2.9×1000 であった。

*実施例3~7及び比較例1~2

ポリカーボネート樹脂粉末、ガラス系充填材及び実施例1で得られた芳香族カーボネートオリゴマーを表1に示す各組成の割合でタンブラーにて混合し、それぞれを一軸のベント式押出機にてペレット化した。得られた各組成のペレットを120℃の熱風循環式乾燥器にて6時間乾燥後、住友重機械(株)製ネオマツ350/120型射出成形機で円筒状の成形品を成形した。成形品は、外径58mm、厚さ2mm及び高さ25mmの円筒状成形品であり、成形条件は、樹脂温度320℃、金型温度90~100℃、保持圧力1000kg/cm²、射出速度60mm/秒及び成形サイクル50秒（冷却時間25秒、射出時間1秒そして保圧時間7秒）である。

得られた成形品について、セロハンテープによる成形品表面の剥離試験及び塗装後の基盤目試験を行ない、その結果を表1にまとめた。

表1から明らかなように、本発明の組成物を用いた成形品について、塗膜の密着性が向上していることが認められる。

表

1

	組成物内容(重量%) ¹⁾							セロハンテープ剥離試験 ²⁾	塗膜の密着性 ³⁾ (基盤目試験)
	ポリカーボネート	カーボネートオリゴマー	ガラス繊維		ガラスビーズ	ガラスフレーク	カーボンブラック		
			A	B					
比較例 1	99.9	—	—	—	—	—	0.1	OK	100/100
// 2	89.9	—	10	—	—	—	0.1	NG	10/100
実施例 3	79.9	10	5	5	—	—	0.1	OK	100/100
// 4	84.9	5	10	—	—	—	0.1	OK	90/100
// 5	49.9	15	20	15	—	—	0.1	OK	100/100
// 6	61.9	13	20	—	5	—	0.1	OK	85/100
// 7	72.9	15	5	—	2	5	0.1	OK	90/100

1) ガラス繊維：旭ファイバーガラス(株)製、Aは商品名「グラスロンチョップドストランド」、Bは商品名「グラスロンミルドファイバー」

ガラスビーズ：東芝パロティーニ(株)製、商品名「EGB731」

ガラスフレーク：日本板硝子(株)製、商品名「マイクロガラスフレークCEF48」

2) 明らかにオブラート状の剥離がみとめられる状態を「NG」、それに比べ剥離がみとめにくい状態を「OK」として識別した。

3) 大橋化学(株)製プラスチック用塗料(1000AX-1/硬化剤No.5/シンナー5600)を用いてスプレー塗装した。硬化条件は80℃、2Hrs、塗膜厚さは18~23μmであった。

図面の簡単な説明

第1図～第4図は、走査電子顕微鏡で投影したガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂成形品中のガラス繊維の分散状態とそれに伴う樹脂成形品の表面構造の状態を示すものであり、第1図は従来

断面、第4図は従来品の表面を含む破断面である。本発明の第3図の成形品には、ガラス繊維を含まない表皮層が形成されていることがわかる。

図中の番号は、それぞれ、1……表面層、2…
5 ……表皮層、3……ガラス繊維、4……マトリックス樹脂を示す。尚、電子顕微鏡は日本電子㈱製、JSM255-II型を用い、倍率は300倍である。

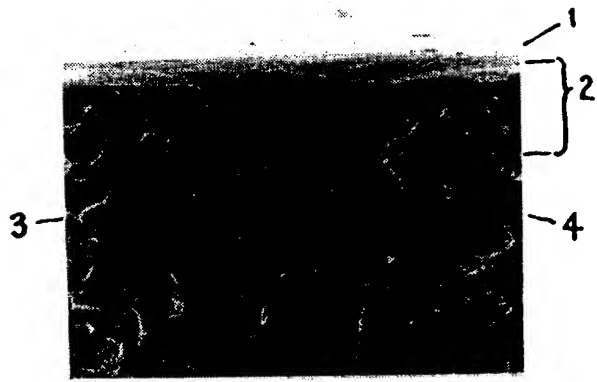
第1図



第2図



第3圖



第4圖

